

УДК 519.9

Альошин О.Д.¹, д.ф.-м. н., проф.,
Рудніков Є.Г.², к.ф.-м. н., с.н.с.,
Войтешенко А.В.³, асп.,
Білоус О.І.⁴, к.ф.-м. н., доц.

Зіставлення рівнянь критичної в'язкості на основі теорії динамічного скейлінгу та з урахуванням просторової дисперсії системи

^{1,2,3,4}Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,
e-mail: ¹alekhin@univ.kiev.ua, ⁴o_bilous@ua.fm

Alekhin A.D.¹, Sci.Dr., Prof.,
Rudnikov Ye.G.², Ph.D., Sen. Sci. Res.,
Voiteshenko A.V.³, PhD stud.,
Bilous O.I., Ph.D.⁴, Assistant Prof.

Comparison of the critical viscosity equations based on the theory of dynamic scaling and taking into account the system spatial dispersion

^{1,2,3,4}Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ¹alekhin@univ.kiev.ua, ⁴o_bilous@ua.fm

У роботі представлено результати експериментальних досліджень температурних та концентраційних залежностей зсувної в'язкості розчину ізомасляна кислота-вода поблизу критичної температури розшарування. На основі одержаних результатів досліджено область застосування рівнянь в'язкості на основі динамічного скейлінгу та з урахуванням просторової дисперсії системи. Показано, що рівняння в'язкості з урахування просторової дисперсії системи може бути застосоване в усьому дослідженому інтервалі температур та концентрацій в околі критичної температури розшарування. Рівняння в'язкості на основі теорії динамічного скейлінгу може бути застосоване лише уздовж напрямку критичної ізоконцентрації, у вузькому температурному інтервалі.

Ключові слова: зсувна в'язкість, критична температура розшарування, динамічний скейлінг, просторова дисперсія

The paper presents the results of experimental studies of the temperature and concentration dependences of the shear viscosity of the isobutyric acid – water solution near the stratification critical temperature. On the basis of the results the range of application of the viscosity equations both based on dynamic scaling and taking into account the spatial dispersion of the system has been investigated. It has been shown that the viscosity equation taking into account spatial dispersion system can be used all over the measured temperature and concentration range in the vicinity of the stratification critical temperature. Viscosity equation based on the theory of dynamic scaling can be applied only along the direction of critical isoconcentrate in a narrow temperature range of the critical temperature. Experimental results show that the approach to the critical temperature stratification viscosity of the solution tends to a finite value. This result confirms the critical viscosity equation taking into account the spatial dispersion system.

Key words: the shear viscosity, stratification critical temperature, dynamic scaling, spatial dispersion

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

На даний час у зв'язку із широким практичним використанням унікальних властивостей речовини у критичному стані: критичного флюїду (КФ) у новітніх технологіях [1-3] значно зріс інтерес до експериментальних та теоретичних досліджень різноманітних властивостей цього стану речовини. Особливо це відноситься до кінетичних властивостей речовини: коефіцієнту дифузії та в'язкості.

У зв'язку із цим, у даній роботі досліджено в'язкість $\eta(x, T)$ подвійного розчину ізомасляна кислота-вода у широкому діапазоні концентрацій

та температур, включаючи їхні критичні значення. Виходячи з принципу ізоморфізму критичних явищ [4], такі дослідження в'язкості подвійних розчинів $\eta(x, T)$ поблизу критичної температури розшарування можуть бути корисні для аналізу причин успішного практичного застосування унікальних властивостей критичного флюїду рідина-пара в новітніх промислових технологіях.

Ми побудували поверхні критичної в'язкості $\eta(x, T)$ на основі сучасної динамічної теорії

критичних явищ [5, 6], а також рівняння критичної в'язкості [7], що враховує просторову дисперсію системи поблизу критичної точки (КТ) [8].

Виходячи з [5, 6], рівняння в'язкості КФ представляється у вигляді:

$$\eta_1(T) = \eta_r(T) + \eta_f(T) = \eta_r \left(1 + \frac{\eta_f}{\eta_r} \right) = \eta_r (q_1 R_c)^{\varepsilon_\eta} \quad (1)$$

Тут $\eta_r = A \exp B/T$ [9] та η_f відповідно регулярна та флуктуаційна складові в'язкості, $R_{c1} = r_1 t^{-\nu}$ - радіус кореляції системи уздовж термодинамічного напрямку критичної ізохори, q_1 - параметр розмірності хвильового вектора, ν , z_η - критичні показники відповідно радіуса кореляції [10, 11] та в'язкості [5, 6], $t = (T - T_k)/T_k$, T_k - критична температура речовини.

Паралельно з (1) у даній роботі було використано рівняння критичної в'язкості [7], в якому враховано просторову дисперсію системи [8] поблизу критичної точки ($q_2 R_c \neq 0$). У цьому випадку, виходячи з флуктуаційної теорії фазових переходів [10, 11], рівняння критичної в'язкості представляється у вигляді [7]:

$$\eta_2(T) = \eta_r(T) + \eta_f(T) = A \exp \frac{B}{T} + \frac{A R_c(x, t)}{\left[1 + (q_2 R_c)^2 \right]^{\frac{1}{2}(1-\eta)}} \quad (2)$$

Тут, як і в (1), $\eta_r = A \exp B/T$ та $\eta_f(t, \Delta x)$ - відповідно регулярна та флуктуаційна складові в'язкості; $q_2 \neq q_1$ (1) - параметр розмірності хвильового вектора в даній моделі. Уздовж різних термодинамічних напрямків - критичної ізоконцентрати, межі розділу фаз, критичної ізотерми, величина радіуса кореляції $R_c(x, t)$ представляється відповідно у вигляді, $R_{c1} = r_1 t^{-\nu}$, $R_{c2} = r_2 |t|^{-\nu}$, $R_{c3} = r_3 |\Delta x|^{-\nu/\beta}$; ν , β - критичні показники ФТФП [10, 11]; $\Delta x = (x - x_k)/x_k$ - параметр порядку подвійного розчину. З вигляду співвідношення (2) випливає, що в'язкість системи в критичній точці ($t=0$, $\Delta x=0$) є скінченною ($\eta_r(R_c \rightarrow \infty) = A/q_2 = \text{const}$). Цей результат узгоджується із розрахунками М. Фіксмана [8].

У даній роботі для побудови поверхонь рівнянь флуктуаційної частини в'язкості η_{f1} (1) та η_{f2} (2), були використані експериментальні дані поведінки в'язкості розчину ізомаляна кислота - вода у широкій області температур $t > 0$ та $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$), і концентрацій $x > x_k$,

$x < x_k$, включаючи їх критичні значення T_k , x_k [12]. Ці експериментальні дані наведені на рис. 1.

При побудові поверхонь флуктуаційних складових в'язкості $\eta_{f1} = \eta_1 - \eta_r$ (1) та $\eta_{f2} = \eta_2 - \eta_r$ (2) спочатку в області температур $t > 10^{-2}$ та концентрацій $x > x_k$, $x < x_k$, далеких від критичних значень, були визначені параметри $A(x, T)$, $B(x, T)$ регулярної частини в'язкості. Після цього, підставляючи значення $A(x, T)$, $B(x, T)$ в рівняння $\eta_r(x, t) = A \exp B/T$, побудована тривимірна поверхня регулярної частини в'язкості, рис. 2.

Використовуючи вигляд цієї поверхні рис. 2., були побудовані поверхні флуктуаційної частини

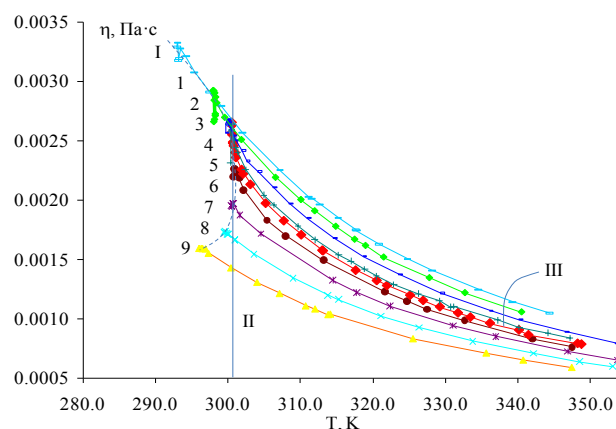


Рис. 1. Температурні залежності в'язкості розчину $\eta(x, T)$ ізомаляна кислота-вода поблизу критичної температури розшарування для різних концентрацій розчину.

в'язкості $\eta_{f1} = \eta_1 - \eta_r$ (1) та $\eta_{f2} = \eta_2 - \eta_r$ (2), що відповідають рівнянням в'язкості (1), (2).

Аналіз вигляду тривимірної поверхні $\eta_{f2} = \eta_2 - \eta_r$ показав, що розрахована флуктуаційна складова в'язкості розчину (2), у всьому дослідженому діапазоні температур та концентрацій $t = 0 \div 10^{-2}$, $x = 0 \div 0,5$, адекватно описує експериментальні дані $\eta(x, T)$, представлені на рис. 1.

У той же час, вигляд поверхні флуктуаційної частини в'язкості, побудованої на основі динамічної теорії критичних явищ [5, 6] (1), узгоджується з експериментальними даними (рис. 1) у вузькому діапазоні температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ лише при критичній концентрації розчину $x = x_k$.

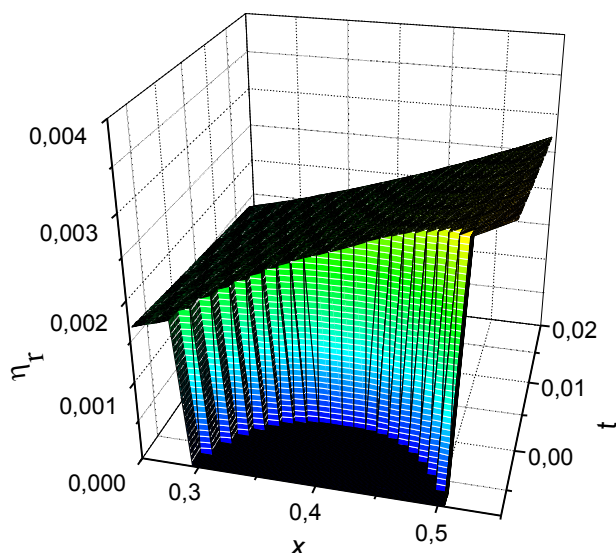


Рис. 2. Тривимірна поверхня регулярної частини в'язкості $\eta_r(x, T)$.

Цей висновок впливає при порівнянні вигляду двох рівнянь в'язкості $\eta_{f1}(x, T)$ (1) та $\eta_{f2}(x, T)$ (2) уздовж термодинамічного напрямку критичної ізоконцентрати. Ці графіки функцій представлені на рис. 3.

Дійсно, як видно з цього рисунка, виходячи з динамічної теорії [5, 6], флуктуаційна частина в'язкості $\eta_f \sim t^{-\nu_z}$ (1) при підході до критичної температури ($t \rightarrow 0, |t| < 10^{-4} \div 10^{-5}$) необмежено зростає. У той же час, величина флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{f2}(x, T)$ (2) з урахуванням просторової дисперсії [7] в критичній точці досягає скінченного значення.

Крім того, з рис. 3. впливає також, що при віддаленні від критичної температури розшарування в області температур ($|t| > 10^{-3}$), де величина $q_1 R_c < 1$, спостерігається істотна відмінність експериментальних даних $\eta(T)$ від результатів теорії [5, 6].

Отже, в експериментальних умовах не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу $\eta_f(x, T) \gg \eta_r(x, T)$ [5, 6]. Ця

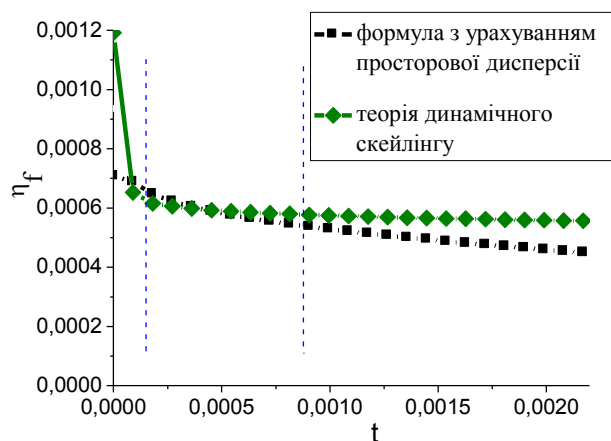


Рис. 3. Температурні залежності флуктуаційної частини в'язкості динамічної теорії критичних явищ $\eta_{f1}(x_k, T)$ та з урахуванням просторової дисперсії системи $\eta_{f2}(x_k, T)$ уздовж критичної ізоконцентрати.

особливість вказує на обмеженість застосування формули (1).

Отже, можна зробити наступні висновки:

1. Представлені експериментальні дані концентраційної та температурної залежностей флуктуаційної частини в'язкості $\eta_f(x, T)$

розчину ізомасляна кислота-вода підтверджують вигляд рівняння в'язкості (2), що враховує просторову дисперсію системи у всій області температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ та концентрацій $x = 0 \div 0,5$.

2. При підході до критичної температури розшарування ($t \rightarrow 0, x = x_k$) в'язкість розчину прямує до скінченного значення $\eta_f(t \rightarrow 0, x \rightarrow x_k) = \text{const}$. Отриманий результат підтверджує вигляд рівнянь критичної в'язкості (2), в якому врахована просторова дисперсія системи ($q_2 R_c \neq 0$).

3. Рівняння критичної в'язкості (1) [5, 6] та рівняння (2) з урахуванням просторової дисперсії системи ($q_2 R_c \neq 0$) узгоджуються між собою, рис. 1, лише у вузькому інтервалі концентрацій поблизу критичної ізоконцентрати в інтервалі температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$.

Список використаних джерел

1. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах / А. А.Востриков, И. И. Федяева, О. Н. Федяева, М. Я. Сокол. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – №1. – С. 12–25.

References

1.VOSTRIKOV A. A., FEDYAEVA I. I., FEDYAEVA O. N., SOKOL M. J. (2010) Formation of Al_2O_3 nanoparticles in the oxidation of aluminum with water in sub- and supercritical. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 5 (1). p. 12-25.

2. Горбатый Ю. Э. Сверхкритическое состояние воды / Ю. Э. Горбатый, Г. В. Бондаренко. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2007. – №2. – С. 5–19.
3. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. А. Чернышова, В. С. Поляков. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2006. – №1. – С. 27–51.
4. Анисимов М. И. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М. И. Анисимов. – Москва: Наука, 1987. – 271 с. – (Современные проблемы физики).
5. Kadanoff L. Transport coefficients near the liquid-gas critical point / L. Kadanoff, J. Swift. // *Physical Review*. – 1968. – №1. – P. 89–101.
6. Halperin B. A. Scaling laws for dynamic critical Phenoma / B. A. Halperin, P. C. Hohenberg. // *Physical Review*. – 1969. – №2. – P. 952–971.
7. Alekhin A. D. Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application / A. Alekhin // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2004. – №2. – P. 138–140.
8. Fixman M. Absorption and Dispersion of Sound in Critical Mixtures / M. Fixman. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – №36. – P. 3123–3128.
9. Гиршфельдер Д. Молекулярная теория газов и жидкостей / Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – Москва: Изд. иностранной лит-ры, 1961. – 930 с.
10. Паташинский А. З. Флуктуационная теория фазовых переходов / А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. – Москва: Наука, 1982. – 382 с. – (2-е изд., перераб.).
11. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли. – Москва: Мир, 1973. – 419 с.
12. Концентрационная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода на границе раздела фаз и критической изотерме / А. Д. Алехин, Б. Ж. Абдикаримов, Ю. Л. Остапчук та ін. // Доклады Академии наук Республики Казакстан. – 2013. – №4. – С. 65–73.
13. Alekhin A. D. Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification / A. D. Alekhin, O. I. Bilous. // *Ukr. J. Phys.* – 2007. – №8. – P. 793–797.
14. Oleinikova A. Viscosity anomaly near the lower critical consolute point / A. Oleinikova, B. Bulavin, V. Pipich. // *International Journal of Thermophysics*. – 1999. – №3. – P. 889–898.
15. Viscosity of liquid In-Se-Tl alloys in the miscibility gap region / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, L. Bulavin. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – №1. – P. 174–177.
2. GORBATII Y.E., BONDARENKO G.V. (2007) Supercritical water. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2 (2). p. 5-19.
3. ZALEPUGIN D. Yu., TILKUNOVA N. A., CHERNYSHOV I. A., POLYAKOV V. S. (2006) The development of technologies based on the use of supercritical fluids. *Supercritical Fluids: Theory and Practice* 1 (1). p. 27-51.
4. ANISIMOV M. A. (1987) *Critical phenomena in liquids and liquid crystals*. Moskva: Nauka.
5. KADANOFF L., SWIFT J. (1968) Transport coefficients near the liquid-gas critical point. *Physical Review*. 166 (1). p. 89-101.
6. HALPERIN B. A., HOHENBERG P. C. (1969) Scaling laws for dynamic critical Phenoma. *Physical Review* 177 (2). p. 952-971.
7. ALEKHIN A. D. (2004) Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application. *Ukrainian Journal of Physics*. 49 (2). p. 138-140.
8. FIXMAN M. (1962) Absorption and Dispersion of Sound in Critical Mixtures *J. Chem. Phys.* 36. p. 3123-3128.
9. HIRSCHFELDER D., CURTIS C., BYRD R. (1961) *The molecular theory of gases and liquids*. Moscow: Izd. Foreign Lit-ry.
10. PATASHINSKII A. Z., POKROVSKY V. L. (1982) *Fluctuation theory of phase transitions*. Moscow: Nauka.
11. STANLEY G. (1973) *Phase transitions and critical phenomena*. Moscow: Mir.
12. ALEKHIN A. D., ABDIKARIMOV B. J., OSTAPCHUK YU. L., RUDNIKOV E. G., VOITESHENKO A. V. (2013) Concentration dependence of the viscosity of the solution isobutyric acid-water interfacial and critical isotherm. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakstan*. 4. p. 65-73.
13. ALEKHIN A.D., BILOUS O.I. (2007) Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification. *Ukr. J. Phys.* 52 (8). p. 793-797.
14. OLENIKOVA A., BULAVIN L., PIPICH V. (1999) Viscosity anomaly near the lower critical consolute point. *International Journal of Thermophysics*. 20 (3). p. 889-898.
15. PLEVACHUK YU., SKLYARCHUK V., ALEKHIN O., BULAVIN L. (2008) Viscosity of liquid In-Se-Tl alloys in the miscibility gap region. *Journal of Alloys and Compounds*. 452 (1). p. 174-177.

Надійшла до редколегії 25.12.15